

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-212304

(43)Date of publication of application : 31.07.2002

(51)Int.Cl.

C08J 3/16
C08G 18/10
C08J 3/20
C08K 3/00
C08L101/00
G03G 9/09
G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-005867

(71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.01.2001

(72)Inventor : HIRAI KAZUYUKI
KANO TOSHIHIKO
TAKIGAWA TADAO
NODA HIDETOSHI

(54) COLORED RESIN PARTICLE AND METHOD FOR PRODUCING THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain colored resin particles good in dispersing characteristics of pigments and capable of forming a paint film excellent in color sharpness and transparency.

SOLUTION: Colored resin particles are obtained by dispersing a colorant (C) in a resin (B) with a dispersant (A) having a functional group selected from a phosphoric acid (phosphate) group, a sulfonic acid (sulfonate) group and a sulfuric acid (sulfate) group.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3499530

[Date of registration] 05.12.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-212304
(P2002-212304A)

(43) 公開日 平成14年7月31日 (2002.7.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 3/16	C E Z	C 0 8 J 3/16	C E Z 2 H 0 0 0
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20		C 0 8 J 3/20	C 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	4 J 0 3 4
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 17 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-5867 (P2001-5867)

(22) 出願日 平成13年1月15日 (2001.1.15)

(71) 出願人 000002288

三洋化成工業株式会社

京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1

(72) 発明者 平井 和之

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 金生 敏彦

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

(72) 発明者 滝川 唯雄

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色樹脂粒子および製造方法

(57) 【要約】

【課題】 顔料の分散性が良好で色彩先鋭性、透明性に優れた塗膜を形成する着色樹脂粒子を提供する。

【解決手段】 樹脂 (B) 中に着色剤 (C) がリン酸 (塩) 基、スルホン酸 (塩) 基及び硫酸 (塩) 基の群から選ばれる官能基を有する分散剤 (A) により分散されてなる着色樹脂粒子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 樹脂(B)中に着色剤(C)がリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により分散されてなる着色樹脂粒子。

【請求項2】 該分散剤(A)の主骨格が、ビニル系モノマーの(共)重合体、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエステル、ポリカプロラクトン及びこれらの共重合体の群から選ばれてなり、該分散剤(A)のゲル透過クロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1,000~500,000である請求項1記載の着色樹脂粒子。

【請求項3】 該分散剤(A)の量が着色剤(C)100重量部に対して1~150重量部であり、樹脂(B)100部に対して0.01~90重量部である請求項1又は2記載の着色樹脂粒子。

【請求項4】 該樹脂(B)がポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂の群から選ばれる樹脂である請求項1~3のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項5】 着色剤(C)が白色系、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、茶色顔料または黒色系の顔料からなる請求項1~4のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項6】 リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を水系媒体中に乳化又は分散させ、造粒することと特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項7】 リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)の前駆体である反応性基含有プレポリマー(α)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を伸長剤および/または架橋剤(β)を含有した水系媒体中に乳化又は分散させるとともに、(α)を伸長および/または架橋させて樹脂(B)を形成させ、造粒することと特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項8】 該プレポリマー(α)の有する反応性基が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基およびエポキシ基からなる群から選ばれる反応性基であり、かつ該(β)が活性水素を有する若しくは発生する化合物($\beta-1$)である請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 該($\beta-1$)が、水またはケチミン化合物である請求項8記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は顔料の分散性が良好で色彩先鋭性、透明性に優れた塗膜を形成する着色樹脂

粒子に関するものである。さらに詳しくは、熱溶融性および粉体流動性に優れた粉体塗料、熱溶融型成形用樹脂、液晶等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、その他成形材料等に有用な着色樹脂粒子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、水性媒体もしくは有機溶剤媒体中に樹脂または樹脂の溶剤溶液を乳化・分散させて樹脂粒子分散体を得た後、かかる媒体を除去する等の方法によって得られる樹脂粒子は、乳化・分散時に系に与える剪断力の調整や、界面活性剤、高分子保護コロイド等の添加による表面張力の制御等の手段により、容易に微小かつ球形度の高い粒子を得ることができることから、粉体塗料、熱溶融型成形用樹脂粉体、液晶等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー等に幅広く適用されている。上記の乳化・分散による樹脂粒子の製造方法は、有機溶媒に難溶な高分子樹脂・架橋型樹脂等を粒子化するのには不適であるが、有機溶媒可溶なプレポリマーを用いて有機溶剤溶液を作成し、これをプレポリマーと反応し得る多官能伸長剤とともに乳化・分散して、水系媒体中での乳化・分散過程で高分子樹脂・架橋型樹脂を形成させることで上記用途で求められるレオロジー等の樹脂物性を幅広く設計することができる。しかしながら、粉体塗料、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー等として設計するため粒子を着色するべく顔料等を分散した場合、有機溶媒溶液/分散液の調整、乳化・分散、脱溶剤の各工程で顔料の2次凝集が発生することがあり、塗膜の色彩先鋭性、透明性が悪化する等の問題点があった。かかる問題点を解決するため、顔料分散剤による顔料分散性の向上が提案されており、特開平11-72958号公報にはトナーへの応用例として、酸価が11mg KOH/g以上27mg KOH/g以下でありアミン価が1以上100以下であるポリマー分散剤の有用性が開示されている。しかしながら、この分散剤は、30℃程度の温度では顔料分散性が保持されるものの、例えば50℃程度の高温下での顔料分散安定性が劣っており脱溶剤の工程に長時間を要するといった問題点を有している。また、伸長剤の添加時に顔料分散性が悪化するため水中伸長法がとれず、幅広い樹脂設計ができないといった問題点も有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術における上記の事情に鑑みてなされたものである。すなわち、顔料分散性が良好で色彩先鋭性、透明性が良好である着色樹脂粒子を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、顔料分散性が良好で塗

膜の色彩先鋭性、透明性に優れた着色樹脂粒子を得るためには、特定の官能基を有する分散剤で顔料を分散することが有効であることを見出し、本発明に到達した。すなわち本発明は、樹脂(B)中に着色剤(C)がリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により分散される着色樹脂粒子；リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を水系媒体中に乳化又は分散させ、造粒することを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法；並びにリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)の前駆体である反応性基含有プレポリマー(α)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を伸長剤および／または架橋剤(β)を含有した水系媒体中に乳化又は分散させるとともに、(α)を伸長および／または架橋させて樹脂(B)を形成させ、造粒することを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法である。

【0005】
【発明実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明において、リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)は、低分子化合物でも高分子化合物でも構わないが、分散安定性及び樹脂(B)との相溶性の観点から好ましくはゲル透過クロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1000~500,000、特に好ましくは1500~300,000である。リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基は顔料への吸着サイトとして機能する。リン酸(塩)基には一部アルキル(炭素数1~20)エステルとなったものも含まれる。塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩など)、アミン塩(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチルアミノエタノール、アミノメチルプロパノール、ピリジン、エチレンジアミンなど)、アンモニウム塩等が挙げられる。分散剤(A)が高分子化合物(オリゴマーを含む)である場合、その主骨格が、ビニル系モノマーの(共)重合体、ポリエーテル、ポリエステル、ポリエーテル、ポリカプロラクトン及びこれらの共重合体の群から選ばれるものが好ましい。分散剤(A)中のリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基または硫酸(塩)基の含有量(分子量g/当量)は、通常、200~20000、好ましくは400~50000である。

【0006】分散剤(A)は、例えば、
①；リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基を有するビニル系モノマーとその他のビニル系モノマーを共重合する、
②；末端に1つ以上の活性水素基を有する化合物とリン酸(エステル)基、スルホン酸(エステル)基、硫酸(エステル)基を有する化合物とを直接エステル化またはエステル交換でエステル化する、もしくは末端に1つ以上の活性水素基を有する化合物と硫酸化剤、スルホン化剤とを反応して、スルホン酸基、硫酸基を導入する、
③；フェニル基を有する化合物をスルホン化剤でスルホン化する、
④；分子内に2重結合を有する化合物と酸性亜硫酸ナトリウムを反応させる、などの方法で合成することができる。
【0007】前記①記載のスルホン酸(塩)基を有するビニル系モノマーとしては、メチルビニルスルフォネート、スチレンスルホン酸(塩)、 α -メチルスチレンスルホン酸(塩)、スルホプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-(メタ)アクリロキシプロピルスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルアミノ-2, 2-ジメチルエタンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリロイルオキシエタンスルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(塩)、3-(メタ)アクリルアミド-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸(塩)、アルキル(炭素数3~18)アリルスルホコハク酸(塩)などがあげられる。リン酸(塩)基を有するビニル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキル燐酸モノエステル、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、(メタ)アクリル酸アルキルホスホン酸類、例えば、2-アクリロイルオキシエチルホスホン酸(塩)などがあげられる。その他のビニル系モノマーとしては、下記の(1)から(6)などが挙げられる。
(1)芳香族ビニル系炭化水素：スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、2, 4-ジメチルスチレン、エチルスチレン、フェニルスチレン、シクロヘキシルスチレン、ベンジルスチレンなど
(2)カルボキシル基含有ビニル系モノマー及びその塩：(メタ)アクリル酸、(無水)マレイン酸、マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸、フマル酸モノアルキルエステル、クロトン酸、イタコン酸、イタコン酸モノアルキルエステルなど
(3)ヒドロキシル基含有ビニル系モノマーヒドロキシスチレン、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルプロペニルエーテル、蔗糖アリルエーテル、等

(4) アミノ基含有ビニル系モノマーとしては、アミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、 ϵ -ブチルアミノエチルメタクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アリルアミン、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、4-ビニルピリジン、2-ビニルピリジン、クロチルアミン、N, N-ジメチルアミノスチレン、メチル α -アセトアミノアクリレート、ビニルイミダゾール、N-ビニルピロール、N-ビニルチオピロリドン、N-アリールフェニレンジアミン、アミノカルバゾール、アミノチアゾール、アミノインドール、アミノピロール、アミノイミダゾールなどが挙げられる。これらのうちこのましいものは、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-アミノエチル(メタ)アクリルアミド、モルホリノエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジンである。

(5) エポキシ基含有ビニル系モノマー
グルシジル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、p-ビニルフェニルフェニルオキシサイド等

(6) アルキル(メタ)アクリレート
炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、ヘキサデシル(メタ)アクリレート、エイコシル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【0008】前記①において、重合は、前記モノマーをラジカル重合触媒を用いて懸濁、乳化、溶液重合等の公知の重合法で合成することができる。その他のビニル系モノマーの構成単位としての含有量は、通常0~98モル%、好ましくは5~95モル%である。重合温度は、通常10~200℃、好ましくは40~180℃であり、反応時間は、通常1~48時間、好ましくは4~24時間である。ラジカル重合触媒としては、アゾ系触媒：アゾイソブチロニトリル、アゾイソジメチルバレロニトリルなど、パーオキシサイド系触媒： ϵ -ブチルパーオキシサイド、クミルパーオキシサイドなど、過硫酸塩系触媒：過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどを用いることができる。反応時に重合溶剤を用いてもよく、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロパノールなどを使用することができる。

【0009】前記②において、末端に1つ以上の活性水素基を有する化合物としては、炭素数6~32の1~3価アルコール、ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、芳香族

ポリエステル、ポリカプロラクトン、などが挙げられる。炭素数6~32の1~3価アルコールとしては、ヘキサノール、オクタノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、エイコシルアルコール、ベンジルアルコール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオールなどが挙げられる。ポリエーテルとしては、重量平均分子量100~10, 000のポリアルキレンエーテルグリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；炭素数5~18の脂環式ジオール(1, 4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)、または炭素数12~23のビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)の炭素数2~18のアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイド、 α -オレフィンオキシサイドなど)付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。

【0010】脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステルとしては、ポリオールと、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしてはジオール(1)および3価以上のポリオール(2)が、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしてはジカルボン酸(3)および3価以上のポリカルボン酸(4)およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルが挙げられる。ポリオールとポリカルボン酸の比率は、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]の当量比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。

【0011】ジオール(1)としては、アルキレングリコール(エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、オクタンジオール、デカンジオール、ドデカンジオール、テトラデカンジオールなど)；アルキレンエーテルグリコール(ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)；ビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)；上記脂環式ジオールのアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイドなど)付加物；上記ビスフェノール類のアルキレンオキシサイド(エチレンオキシサイド、プロピレンオキシサイド、ブチレンオキシサイドなど)付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭

素数2～12のアルキレングリコールおよびビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物、およびこれと炭素数2～12のアルキレングリコールとの併用である。3価以上のポリオール(2)としては、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコール(グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトールなど)；トリスフェノール類(トリスフェノールPAなど)；ノボラック樹脂(フェノールノボラック、クレゾールノボラックなど)；上記トリスフェノール類のアルキレンオキサイド付加物；上記ノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、3～8価またはそれ以上の多価脂肪族アルコールおよびノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のアルキレンオキサイド付加物である。

【0012】ジカルボン酸(3)としては、アルキレンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデセニルコハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸など)；アルケニレンジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)；炭素数8以上の分岐アルキレンジカルボン酸[ダイマー酸、アルケニルコハク酸(ドデセニルコハク酸、ペンタデセニルコハク酸、オクタデセニルコハク酸など)、アルキルコハク酸(デシルコハク酸、ドデシルコハク酸、オクタデシルコハク酸など)；芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケニレンジカルボン酸および炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸である。3価以上のポリカルボン酸(4)としては、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)などが挙げられる。なお、ジカルボン酸(3)または3価以上のポリカルボン酸(4)としては、上述のものの酸無水物または低級アルキルエステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。

【0013】ポリカプロラクトンとしては、重量平均分子量100～5,000の ϵ -カプロラクトンの重付加物、 ϵ -カプロラクトンの重付加物などが挙げられる。

【0014】リン酸(エステル)基、スルホン酸(エステル)基、硫酸(エステル)基を有する化合物としては、リン酸、炭素数1～12の(モノ、ジ、トリ)アルキルエステル、硫酸、クロルスルホン酸、無水硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸などが挙げられる。硫酸化剤、スルホン化剤としては、硫酸、クロルスルホン酸、無水硫酸、発煙硫酸、スルファミン酸などが挙げられる。前記②において、反応は、前記の化合物を用いて公知の方法でエステル化、スルホン化、硫酸化することで合成で

きる。反応温度は、通常0～150℃、好ましくは10～100℃であり、反応時間は、通常1～48時間、好ましくは4～24時間である。

【0015】前記③において、フェニル基を有する化合物としては、ポリスチレンなどがあげられる。スルホン化剤としては、前記②のものと同様のものがあげられる。反応温度は、通常0～150℃、好ましくは30～120℃である。

【0016】該分散剤(A)はマトリックス中に顔料を安定に分散させるために樹脂(B)との相溶性の良好であることが好ましく、該(A)のSP値と樹脂(B)のSP値との差(ΔSP)は、両者の相溶性の観点から通常0～1.0、好ましくは0～0.8、特に好ましくは0～0.5である。

【0017】該分散剤(A)の使用量としては、顔料分散性向上及び吸湿による諸特性(帯電性、流動性等)への影響の観点から、顔料100重量部に対して通常1～150重量部、好ましくは3～120重量部、特に好ましくは5～100重量部であり、樹脂(B)100重量部に対して通常0.01～90重量部、好ましくは0.05～80重量部、特に好ましくは0.1～70重量部である。

【0018】本発明において、樹脂(B)は公知の樹脂であればいかなる樹脂であっても使用できるが、例えば、付加重合系樹脂(ビニル系樹脂)として、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、スチレンー(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、スチレンーブタジエン共重合体、アクリル酸ーアクリル酸アルキル共重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体；重縮合系樹脂として、ポリエステル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ケイ素系樹脂；重付加系樹脂として、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂、エポキシ樹脂；付加重合系樹脂として、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アニリン樹脂；その他の樹脂として、アイオノマー樹脂等が挙げられる。これらの内好ましいものは、ビニル系樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリウレア樹脂及びエポキシ樹脂である。

【0019】ビニル系樹脂は、ビニル系モノマーを単重合または共重合したポリマーである。ビニル系モノマーとしては、前記と同様のものがあげられる。ビニル系樹脂は、前記モノマーをラジカル重合触媒を用いて懸濁、乳化、溶液重合等の公知の重合法で合成することができる。重合温度は、通常10～200℃、好ましくは40～180℃であり、反応時間は、通常1～48時間、好ましくは4～24時間である。ラジカル重合触媒としては、アゾ系触媒：アゾイソブチロニトリル、アゾイソジメチルバレロニトリルなど、パーオキサイド系触媒：トールエンパーオキサイド、クミルパーオキサイド

など、過硫酸塩系触媒：過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムなどを用いることができる。反応時に重合溶剤を用いてもよく、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、エタノール、イソプロパノールなどを使用することができる。

【0020】ポリエステル樹脂としては、前記ポリオールと、前記ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとの重縮合物などが挙げられる。ポリオールとしては前記ジオール(1)および3価以上のポリオール(2)と同様のものがあげられ、ポリカルボン酸またはその酸無水物またはその低級アルキルエステルとしては前記ジカルボン酸(3)および3価以上のポリカルボン酸(4)およびこれらの酸無水物または低級アルキルエステルと同様のものがあげられる。

【0021】ポリウレタン樹脂としては、ポリイソシアネート(5)と活性水素基含有化合物(D)〔水、ポリオール〔前記ジオール(1)および3価以上のポリオール(2)〕、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)、ポリアミン(6)、ポリチオール(7)等〕との重付加物などが挙げられる。

【0022】ポリイソシアネート(5)としては、炭素数(NCO基中の炭素を除く、以下同様)6~20の芳香族ポリイソシアネート、炭素数2~18の脂肪族ポリイソシアネート、炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネート、炭素数8~15の芳香脂肪族ポリイソシアネートおよびこれらのポリイソシアネートの変性物(ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など)およびこれらの2種以上の混合物が挙げられる。上記芳香族ポリイソシアネートの具体例としては、1, 3-および/または1, 4-フェニレンジイソシアネート、2, 4-および/または2, 6-トリレンジイソシアネート(TDI)、粗製TDI、2, 4'-および/または4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、粗製MDI〔粗製ジアミノフェニルメタン〔ホルムアルデヒドと芳香族アミン(アニリン)またはその混合物との縮合生成物；ジアミノジフェニルメタンと少量(たとえば5~20重量%)の3官能以上のポリアミンとの混合物〕のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート(PAPI)、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリイソシアネート、m-およびp-イソシアナトフェニルスルホニルイソシアネートなどが挙げられる。上記脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、エチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、ドデカメチレンジイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレ

ンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエート、ビス(2-イソシアナトエチル)フマレート、ビス(2-イソシアナトエチル)カーボネート、2-イソシアナトエチル-2, 6-ジイソシアナトヘキサノエートなどの脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。上記脂環式ポリイソシアネートの具体例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ジシクロヘキシルメタン-4, 4'-ジイソシアネート(水添MDI)、シクロヘキシレンジイソシアネート、メチルシクロヘキシレンジイソシアネート(水添TDI)、ビス(2-イソシアナトエチル)-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボキシレート、2, 5-および/または2, 6-ノルボルナンジイソシアネートなどが挙げられる。上記芳香脂肪族ポリイソシアネートの具体例としては、m-および/またはp-キシリレンジイソシアネート(XDI)、 α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネート(TM XDI)などが挙げられる。また、上記ポリイソシアネートの変性物には、変性MDI(ウレタン変性MDI、カルボジイミド変性MDI、トリヒドロカルビルホスフェート変性MDIなど)、ウレタン変性TDIなどのポリイソシアネートの変性物およびこれらの2種以上の混合物〔たとえば変性MDIとウレタン変性TDI(イソシアネート含有プレポリマー)との併用〕が含まれる。これらのうちで好ましいものは6~15の芳香族ポリイソシアネート、炭素数4~12の脂肪族ポリイソシアネート、および炭素数4~15の脂環式ポリイソシアネートであり、とくに好ましいものはTDI、MDI、HDI、水添MDI、およびIPDIである。

【0023】ポリアミン(6)の例としては、脂肪族ポリアミン類(C2~C18)：①脂肪族ポリアミン〔C2~C6アルキレンジアミン(エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど)、ポリアルキレン(C2~C6)ポリアミン〔ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミンなど〕〕；②これらのアルキル(C1~C4)またはヒドロキシアルキル(C2~C4)置換体〔ジアルキル(C1~C3)アミノプロピルアミン、トリメチルヘキサメチレンジアミン、アミノエチルエタノールアミン、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、メチルイミノビスプロピルアミンなど〕；

③脂環または複素環含有脂肪族ポリアミン〔3, 9-ビス(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンなど〕；芳香環含有脂肪族アミン類(C8~C15)(キシリレンジアミン、テトラクロル-p-キシリレンジアミンなど)、脂環式ポリアミン(C4~C15)：1, 3-ジアミノシクロヘ

キサン、イソホロンジアミン、メンセンジアミン、4, 4'-メチレンジシクロヘキサジアミン（水添メチレンジアニリン）など、複素環式ポリアミン（C4～C15）：ピペラジン、N-アミノエチルピペラジン、1, 4-ジアミノエチルピペラジン、1, 4-ビス（2-アミノ-2-メチルプロピル）ピペラジンなど、芳香族ポリアミン類（C6～C20）：①非置換芳香族ポリアミン〔1, 2-, 1, 3-および1, 4-フェニレンジアミン、2, 4'-および4, 4'-ジフェニルメタンジアミン、クルードジフェニルメタンジアミン（ポリフェニルポリメチレンポリアミン）、ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、チオジアニリン、ビス（3, 4-ジアミノフェニル）スルホン、2, 6-ジアミノピリジン、m-アミノベンジルアミン、トリフェニルメタン-4, 4', 4"-トリアミン、ナフチレンジアミンなど；核置換アルキル基〔メチル、エチル、n-およびi-プロピル、ブチルなどのC1～C4アルキル基）を有する芳香族ポリアミン、たとえば2, 4-および2, 6-トリレンジアミン、クルードトリレンジアミン、ジエチルトリレンジアミン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、4, 4'-ビス（o-トリイジン）、ジアニシジン、ジアミノジトリルスルホン、1, 3-ジメチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3-ジメチル-2, 6-ジアミノベンゼン、1, 4-ジエチル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジイソプロピル-2, 5-ジアミノベンゼン、1, 4-ジブチル-2, 5-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 3, 5-トリエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1, 3, 5-トリイソプロピル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 4-ジアミノベンゼン、1-メチル-3, 5-ジエチル-2, 6-ジアミノベンゼン、2, 3-ジメチル-1, 4-ジアミノナフタレン、2, 6-ジメチル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジイソプロピル-1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジブチル-1, 5-ジアミノナフタレン、3, 3', 5, 5'-テトラメチルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピルベンジジン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラブチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジエチル-3'-メチル-2'', 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 5-ジイソプロピル-3'-メチル-2'', 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジエチル-2'', 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノベ

ンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3', 5, 5'-テトラエチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3', 5, 5'-テトライソプロピル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホンなど〕、およびこれらの異性体の種々の割合の混合物；②核置換電子吸引基（Cl, Br, I, Fなどのハロゲン；メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基；ニトロ基など）を有する芳香族ポリアミン〔メチレンビス-o-クロロアニリン、4-クロロ-o-フェニレンジアミン、2-クロル-1, 4-フェニレンジアミン、3-アミノ-4-クロロアニリン、4-ブromo-1, 3-フェニレンジアミン、2, 5-ジクロル-1, 4-フェニレンジアミン、5-ニトロ-1, 3-フェニレンジアミン、3-ジメトキシ-4-アミノアニリン；4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチル-5, 5'-ジブromo-ジフェニルメタン、3, 3'-ジクロロベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、ビス（4-アミノ-3-クロロフェニル）オキシド、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）プロパン、ビス（4-アミノ-2-クロロフェニル）スルホン、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）デカン、ビス（4-アミノフェニル）スルフィド、ビス（4-アミノフェニル）テルリド、ビス（4-アミノフェニル）セレニド、ビス（4-アミノ-3-メトキシフェニル）ジスルフィド、4, 4'-メチレンビス（2-ヨードアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-ブromoアニリン）、4, 4'-メチレンビス（2-フルオロアニリン）、4-アミノフェニル-2-クロロアニリンなど〕；③2級アミノ基を有する芳香族ポリアミン〔上記①～②の芳香族ポリアミンの-NH₂の一部または全部が-NH-R'（R'はアルキル基たとえばメチル、エチルなどの低級アルキル基）で置き換ったもの〕〔4, 4'-ジ（メチルアミノ）ジフェニルメタン、1-メチル-2-メチルアミノ-4-アミノベンゼンなど〕、ポリアミドポリアミン：ジカルボン酸（ダイマー酸など）と過剰の（酸1モル当り2モル以上の）ポリアミン類（上記アルキレンジアミン、ポリアルキレンポリアミンなど）との縮合により得られる低分子量ポリアミドポリアミンなど、ポリエーテルポリアミン：ポリエーテルポリオール（ポリアルキレングリコールなど）のシアノエチル化物の水素化物などが挙げられる。

【0024】ポリウレ樹脂としては、前記のポリ（ジ、トリ）イソシアネート（3）とアミン類（4）との反応物などが挙げられる。

【0025】ポリチオール（7）としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサレンジチオールなどが挙げられる。

【0026】エポキシ樹脂としては、ポリエポキシド（8）と活性水素基含有化合物（D）〔水、ポリオール〔前記ジオール（1）および3価以上のポリオール

(2)]、ジカルボン酸(3)、3価以上のポリカルボン酸(4)、ポリアミン(6)、ポリチオール(7)等}、ジカルボン酸(3)または3価以上のポリカルボン酸(4)の酸無水物などとの重付加物などが挙げられる。

【0027】本発明のポリエポキシド(8)は、分子中に2個以上のエポキシ基を有していれば、特に限定されない。ポリエポキシド(8)として好ましいものは、硬化物の機械的性質の観点から分子中にエポキシ基を2~6個有するものである。ポリエポキシド(8)のエポキシ当量(エポキシ基1個当たりの分子量)は、通常65~1000であり、好ましいのは90~500である。エポキシ当量が1000を超えると、架橋構造がルーズになり硬化物の耐水性、耐薬品性、機械的強度等の物性が悪くなり、一方、エポキシ当量が65未満のものを合成するのは困難である。

【0028】ポリエポキシド(8)の例としては、芳香族系ポリエポキシ化合物、複素環系ポリエポキシ化合物、脂環族系ポリエポキシ化合物あるいは脂肪族系ポリエポキシ化合物が挙げられる。芳香族系ポリエポキシ化合物としては、多価フェノール類のグリシジルエーテル体およびグリシジルエステル体、グリシジル芳香族ポリアミン、並びに、アミノフェノールのグリシジル化物等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエーテル体としては、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールBジグリシジルエーテル、ビスフェノールADジグリシジルエーテル、ビスフェノールSジグリシジルエーテル、ハロゲン化ビスフェノールAジグリシジル、テトラクロロビスフェノールAジグリシジルエーテル、カテキンジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ハイドロキノンジグリシジルエーテル、ピロガロールトリグリシジルエーテル、1,5-ジヒドロキシナフタリンジグリシジルエーテル、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、オクタクロロ-4,4'-ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビフェニルジグリシジルエーテル、ジヒドロキシナフチルクレゾールトリグリシジルエーテル、トリス(ヒドロキシフェニル)メタントリグリシジルエーテル、ジナフチルトリオールトリグリシジルエーテル、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタントラグリシジルエーテル、p-グリシジルフェニルジメチルトリアルビスフェノールAグリシジルエーテル、トリスメチル-*ret*-ブチル-ブチルヒドロキシメタントリグリシジルエーテル、9,9'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フロオレンジグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)テトラクレゾールグリシジルエーテル、4,4'-オキシビス(1,4-フェニルエチル)フェニルグリシジルエーテル、ビス(ジヒドロキシナフタレン)テトラグリシジルエーテ

ル、フェノールまたはクレゾールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、リモネンフェノールノボラック樹脂のグリシジルエーテル体、ビスフェノールA 2モルとエピクロヒドリン3モルの反応から得られるジグリシジルエーテル体、フェノールとグリオキザール、グルタルアルデヒド、またはホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体、およびレゾルシンとアセトンの縮合反応によって得られるポリフェノールのポリグリシジルエーテル体等が挙げられる。多価フェノールのグリシジルエステル体としては、フタル酸ジグリシジルエステル、イソフタル酸ジグリシジルエステル、テレフタル酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。グリシジル芳香族ポリアミンとしては、N,N'-ジグリシジルアニリン、N,N,N',N'-テトラグリシジルキシリレンジアミン、N,N,N',N'-テトラグリシジルジフェニルメタンジアミン等が挙げられる。さらに、本発明において前記芳香族系として、p-アミノフェノールのトリグリシジルエーテル、トリレンジイソシアネートまたはジフェニルメタンジイソシアネートとグリシドールの付加反応によって得られるジグリシジルウレタン化合物、前記2反応物にポリオールも反応させて得られるグリシジル基含有ポリウレタン(プレ)ポリマーおよびビスフェノールAのアルキレンオキシド(エチレンオキシドまたはプロピレンオキシド)付加物のジグリシジルエーテル体も含む。複素環系ポリエポキシ化合物としては、トリスグリシジメラミンが挙げられる；脂環族系ポリエポキシ化合物としては、ビニルシクロヘキセンジオキシド、リモネンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス(2,3-エポキシシクロペンチル)エーテル、エチレングリコールビスエポキシジシクロペンチルエーテル、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3',4'-エポキシ-6'-メチルシクロヘキサノールボキシレート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、およびビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)ブチルアミン、ダイマー酸ジグリシジルエステル等が挙げられる。また、脂環族系としては、前記芳香族系ポリエポキシド化合物の核水添化物も含む；脂肪族系ポリエポキシ化合物としては、多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体、多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体、およびグリシジル脂肪族アミンが挙げられる。多価脂肪族アルコールのポリグリシジルエーテル体としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサレンジオールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジ

ルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、およびポリグリセロールポリグリシジルエーテル等が挙げられる。多価脂肪酸のポリグリシジルエステル体としては、ジグリシジルオキサレート、ジグリシジマレート、ジグリシジルスクシネート、ジグリシジグルタレート、ジグリシジリアジベート、ジグリシジビメレート等が挙げられる。グリシジル脂肪酸アミンとしては、N, N, N', N'-テトラグリシジルヘキサメチレンジアミンが挙げられる。また、本発明において脂肪酸系としては、ジグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレートの(共)重合体も含む。これらのうち、好ましいのは、脂肪酸系ポリエポキシ化合物および芳香族系ポリエポキシ化合物である。本発明のポリエポキシドは、2種以上併用しても差し支えない。

【0029】本発明における着色剤(C)としては、白色系顔料、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、茶色顔料、黒色顔料などが挙げられる。上記の各顔料には各々無機系顔料と有機系顔料があり、無機系顔料の具体例としては、酸化チタン、カーボンブラック、酸化クロム、フェライト、ベンガラ、紺青などが挙げられる。

【0030】カーボンブラックの具体例としては、三菱化学社製のカーボンブラック#2400、#2350、#2300、#2200、#1000、#980、#970、#960、#950、#900、#850、#650、#4000、#4010、#55、#52、#47、#45、#44、#40、#33、#32、#30、#20、#10、#5、#3050、#3150、#3250、#3750、#3950、MCF88、MA600、MA7、MA8、MA11、MA100、MA220、IL30B、IL31B、IL7B、IL11B、IL52B、CF9、ダイヤブラックA、N220M、234、I、LI、II、N339、SH、SHA、LH、HA、SF、N550M、E、G、R、G(いずれも商品名)などが挙げられる。これらのカーボンブラックの中では、pH2~9のカーボンブラックが分散安定性の観点から好ましい。また、カーボンブラックは表面処理を施したものをを用いることができる。表面処理法としてはポリマーグラフト、表面酸化処理、表面吸着処理などが挙げられる。これらは公知の方法で行うことができる。

【0031】有機系顔料としては、フタロシアニン系、アゾレーキ系、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系、キレートアゾ系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、チオインジゴ系、ペリレン系、キノフタロン系、アントラキノン系、カーミン系、ナフトール系、ピラズロン系、ジプロモアントロン系などが挙げ

られる。

【0032】有機顔料の具体例としては、下記のものが挙げられる。[カラーインデックス(C. I.)ナンバーで表示]

黄色顔料: C.I. Pigment Yellow 11、20、24、31、53、83、86、93、99、108、109、110、117、125、129、137、138、139、147、148、150、151、153、154、166、167、168

橙色顔料: C.I. Pigment Orange 36、38、43、51、55、59、61

赤色顔料: C.I. Pigment Red 9、97、105、122、123、149、150、155、168、171、175、176、177、180、192、209、215、216、217、220、223、224、226、227、228、240

紫色顔料: C.I. Pigment Violet 19、23、29、30、32、37、39、40、50

青色顔料: C.I. Pigment Blue 1、2、15、15:3、15:4、15:6、22、60、64、66

緑色顔料: C.I. Pigment Green 7、36、37

茶色顔料: C.I. Pigment Brown 23、25、26、28

黒色顔料: C.I. Pigment Black 1、7

使用する顔料の種類は、用途によって好ましい系統が異なり、適宜選択すればよい。

【0033】着色剤(C)の含有量としては、樹脂(B)100重量部に対して、通常0.1~50重量部、好ましくは1~30重量部、特に好ましくは2~20重量部である。上記の顔料に対して公知の染料、磁性粉等を併用しても良い。

【0034】本発明の着色樹脂粒子は以下の方法により得ることができる。

(I): 分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を水系媒体中に乳化又は分散させ、造粒する。

(II): 分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)の前駆体である反応性基含有プレポリマー(α)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を伸長剤および/または架橋剤(β)を含有した水系媒体中に乳化又は分散させるとともに、(α)を伸長および/または架橋させて樹脂(B)を形成させ、造粒する。

【0035】上記(I)の方法において、着色剤(C)の樹脂(B)への分散は、分散剤(A)の存在下に無溶剤で、もしくは必要により溶剤を用いて行うことができる。溶剤としては、トルエン、キシレン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、もしくはそれらの2種以上の混合溶剤が使用できる。樹脂(B)、着色剤(C)、分散剤(A)の合計重量100部に対する溶剤の使用量は、通

常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは5～50部である。溶剤を使用した場合は、乳化分散終了後に常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0036】上記溶解／分散液中への着色剤(C)の分散方法としては、ジルコニアビーズ等を用いたメディアによる湿式分散、ディスパー、ホモミキサー、ローレルミル、2軸混練機等の高せん断を利用した分散などを行うことができる。樹脂(B)、着色剤(C)および分散剤(A)の溶解／分散液を乳化・分散する際に、粒度分布をシャープにするため、有機、無機微粒子を水系分散媒中に予め分散させた後に上記溶解／分散液を乳化・分散する方法が好ましい。有機微粒子としては、スチレン、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステルなどのビニル系モノマーの共重合体など、無機微粒子としては、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、酸化チタン、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【0037】微粒子の大きさは、通常0.01～100 μm であり、目的とする樹脂微粒子組成物の用途に応じて適宜選択すればよい。微粒子の使用量は、通常、上記溶解／分散液の1～100部である。

【0038】併用する乳化剤または分散剤としては、公知の界面活性剤、水性ポリマー等を用いることができる。乳化剤または分散剤の使用量は、通常上記溶解／分散液の0.1～10部である。

【0039】界面活性剤としては、カルボン酸またはその塩、硫酸エステル塩、カルボキシメチル化物の塩、スルホン酸塩及びリン酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤；第4級アンモニウム塩型、アミン塩型等のカチオン系界面活性剤；カルボン酸塩型両性界面活性剤(アミノ酸型両性界面活性剤、ペタイン型両性界面活性剤等)、硫酸エステル塩型両性界面活性剤、スルホン酸塩型両性界面活性剤、リン酸エステル塩型両性界面活性剤等の両性界面活性剤；アルキレンオキシド付加型および多価アルコール型等の非イオン界面活性剤などが挙げられる。

【0040】水性ポリマーとしては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースおよびそれらのケン化物等のセルロース系化合物；ポリビニルアルコール、ゼラチン、デンプン、アラビアゴム、キチン、キトサン；ポリエチレンキサイド、ポリプロピレンキサイド、ポリテトラメチレンオキシド等のポリアルキレンキサイド等が用いられる。

【0041】樹脂(B)、着色剤(C)および分散剤(A)の分散物、またはこの分散物の溶剤溶液を水性媒体中に乳化・分散させて、本発明の着色樹脂粒子を得る場合に使用する分散装置は、一般に乳化機、分散機として市販されているものであれば特に限定されず、例えば、ホモジナイザー(IKA社製)、ポリトロン(キネマティカ社製)、TKオートホモミキサー(特殊機化工

業社製)等のバッチ式乳化機、エバラムイルダー(在原製作所社製)、TKパイプラインホモミキサー(特殊機化工業社製)、コロイドミル(神鋼バンテック社製)、スラッシャー、トリゴナル湿式微粉碎機(三井三池化工機社製)、キャビトロン(ユーロテック社製)、ファインフローミル(太平洋機工社製)等の連続式乳化機、マイクロフルイダイザー(みずほ工業社製)、ナノマイザー(ナノマイザー社製)、APVガウリン(ガウリン社製)等の高圧乳化機、膜乳化機(冷化工業社製)等の膜乳化機、パイプロミキサー(冷化工業社製)等の振動式乳化機、超音波ホモジナイザー(ブランソン社製)等の超音波乳化機等が挙げられる。

【0042】水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。分散時の温度としては、通常、0～150℃(加圧下)、好ましくは40～98℃である。高温なほうが、樹脂(B)、着色剤(C)および顔料分散剤(A)の分散物、またはこの分散物の溶剤溶液の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0043】樹脂(B)、着色剤(C)および分散剤(A)の溶解／分散液100部に対する水系媒体の使用量は、通常50～2,000重量部、好ましくは100～1,000重量部である。50重量部未満では(α)の分散状態が悪くなる。2,000重量部を超えると経済的でない。

【0044】得られる着色樹脂粒子の大きさ(D50)は、通常0.1～500 μm 、粒径分布(体積平均粒径 D_v /個数平均粒径 D_n)は、通常1.05～5.0であり、いずれも使用される用途に応じて適宜設定すればよい。

【0045】前記(II)の方法は、(I)の方法において樹脂(B)の代わりに(B)の前駆体である反応性基含有プレポリマー(α)を用い、水系媒体中に乳化又は分散させる際に、水系媒体中の伸長剤および／または架橋剤(β)と伸長および／または架橋反応させ、樹脂(B)を形成しながら行い、造粒する方法であり、溶解又は分散液の粘度を低くすることが可能であり、乳化・分散時の粒子の小粒径化、粒度分布のシャープ化に有利で、有機溶剤に難溶な高分子樹脂、架橋樹脂の粒子化が可能となる点で、(I)の方法より好ましい。

【0046】反応性基含有プレポリマー(α)が有する反応性基と、伸長剤および／または架橋剤(β)の組み合わせとしては、下記①、②などが挙げられる。

①: (α)が有する反応性基が、活性水素化合物と反応可能な官能基($\alpha-1$)であり、該(β)が活性水素基含有化合物($\beta-1$)の組み合わせ。

②: (α) が有する反応性基が活性水素基 ($\alpha-2$) であり、該 (β) が活性水素基と反応可能な化合物 ($\beta-2$) の組み合わせ。

【0047】上記②において、活性水素化合物と反応可能な官能基 ($\alpha-1$) としては、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基、エポキシ基、酸無水物基および酸ハライド基などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基およびエポキシ基である。ブロック化イソシアネート基としては、イソシアネート基をフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたものが挙げられる。

【0048】活性水素基含有化合物 ($\beta-1$) としては、ポリアミン類、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン類、ポリオール類、ポリメルカプタン類および水などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリアミン類、脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン類、ポリオール類および水である。ポリアミン類としては、前記のポリアミン類 (4) と同様のものがあげられる。

【0049】脱離可能な化合物でブロック化されていてもよいポリアミン類としては、前記ポリアミン類 (4) と炭素数3～8のケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。

【0050】ポリオール類としては、前記のポリオール (1) と同様のもの、ジオール単独、またはジオールと少量の3価以上のポリオールの混合物が好ましい。ポリメルカプタン類としては、エチレンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオールなどが挙げられる。さらに、必要により ($\beta-1$) と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) ; モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物など) ; モノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール ; モノメルカプタン (ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど)) などが挙げられる。

【0051】前述の②におけるプレポリマー (α) が有する活性水素基 ($\alpha-2$) としては、アミノ基、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基) 、メルカプト基、カルボキシル基およびそれらが脱離可能な化合物でブロック化された有機基などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、アミノ基、水酸基 (アルコール性水酸基およびフェノール性水酸基) およびアミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基である。アミノ基が脱離可能な化合物でブロック化された有機基としては、アミノ基をケトン類 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど) と反応させて得られるケチミン基、オキサゾリン基などが挙げら

れる。

【0052】活性水素基と反応可能な化合物 ($\beta-2$) としては、ポリイソシアネート類、ポリエポキシサイド類、ポリカルボン酸類、ポリ酸無水物類およびポリ酸ハライド類などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリイソシアネート類、およびポリエポキシサイド類である。

【0053】ポリイソシアネート類としては、前記のポリイソシアネート (3) と同様のものが挙げられ好ましいものも同様である。

【0054】ポリエポキシサイド類としては、ポリグリシジルエーテル (エチレングリコールジグリシジルエーテル、テトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、フェノールノボラックグリシジルエーテル化合物など) ; ジエンオキシサイド (ペンタジエンジオキシサイド、ヘキサジエンジオキシサイドなど) などが挙げられる。これらのうち好ましいものは、ポリグリシジルエーテルである。

【0055】ポリカルボン酸類としては、前記のポリカルボン酸 (2) と同様のものがあげられ好ましいものも同様である。

【0056】ポリカルボン酸無水物としては、ピロメリット酸無水物などが挙げられる。ポリ酸ハライド類としては、前記の酸ハライド (酸クロライド、酸ブロマイド、酸アイオダイド) などが挙げられる。さらに、必要により ($\beta-2$) と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、モノイソシアネート (ラウリルイソシアネート、フェニルイソシアネートなど) 、モノエポキシサイド (ブチルグリシジルエーテルなど) 、モノアミン (ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど) ; モノアミンをブロックしたもの (ケチミン化合物など) ; モノオール (メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、フェノール ; モノメルカプタン (ブチルメルカプタン、ラウリルメルカプタンなど)) などが挙げられる。

【0057】伸長剤および/または架橋剤 (β) の比率は、反応性基含有プレポリマー (α) 中の反応性基のモル数 [α] と、 (β) 中の活性水素基 [β] のモル数の比 [α] / [β] として、通常 1/2 ~ 2/1、好ましくは 1.5/1 ~ 1/1.5、さらに好ましくは 1.2/1 ~ 1/1.2 である。なお、 (β) が水の場合は水は2価の活性水素化合物として取り扱う。

【0058】該プレポリマー (α) は、ポリエステル、エポキシ樹脂およびポリウレタンなどのプレポリマーが挙げられる。エポキシ樹脂としては、ビスフェノール類 (ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど) とエピクロロヒドリンとの付加縮合物などが

挙げられる。ポリウレタンとしては、前記のポリオールと前記のポリイソシアネートとの重付加物などが挙げられる。

【0059】ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタンなどに反応性基を含有させる方法としては、

①：一方の構成成分を過剰に用いることで構成成分の官能基を末端に残存させる方法、

②：①にさらに①と反応可能な官能基と反応性基を含有する化合物を反応させる方法などが挙げられる。

【0060】①の方法で、水酸基含有ポリエステルプレポリマー、カルボキシル基含有ポリエステルプレポリマー、酸ハライド基含有ポリエステルプレポリマー、水酸基含有エポキシ樹脂プレポリマー、エポキシ基含有エポキシ樹脂プレポリマー、水酸基含有ポリウレタンプレポリマー、イソシアネート基含有ポリウレタンプレポリマーが得られる。構成成分の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルプレポリマーの場合、ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)の比率が、水酸基[OH]とカルボキシル基[COOH]のモル比[OH]/[COOH]として、通常2/1~1/1、好ましくは1.5/1~1/1、さらに好ましくは1.3/1~1.02/1である。他の構成成分、末端のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【0061】②の方法で、①で得られたプレポリマーに、ポリイソシアネートを反応させることでイソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ブロック化ポリイソシアネートを反応させることでブロック化イソシアネート基含有プレポリマーが得られ、ポリエポキシを反応させることでエポキシ基含有プレポリマーが得られ、ポリ酸無水物を反応させることで酸無水物基含有プレポリマーが得られる。ポリイソシアネートとしては、前記のポリイソシアネート(3)と同様なものが挙げられ、好ましいものも同様である。

【0062】反応性基を含有する化合物の比率は、例えば、水酸基含有ポリエステルにポリイソシアネートを反応させてイソシアネート基含有ポリエステルプレポリマーを得る場合、ポリイソシアネートの比率が、イソシアネート基[NCO]と、水酸基含有ポリエステルの水酸基[OH]のモル比[NCO]/[OH]として、通常5/1~1/1、好ましくは4/1~1.2/1、さらに好ましくは2.5/1~1.5/1である。他の構成成分、末端のプレポリマーの場合も、構成成分が変わるだけで比率は同様である。

【0063】該プレポリマー(α)中の1分子あたりに含有する反応性基は、通常1個以上、好ましくは、平均1.5~3個、さらに好ましくは、平均1.8~2.5個である。上記範囲にすることで、(α)の伸長および/または架橋反応物の分子量が高くなる。(α)の数平均分子量は、通常500~30,000、好ましくは1,000~20,000、さらに好ましくは2,000~10,000である。(α)の重量平均分子量は、1,000~50,000、好ましくは2,000~40,000、さらに好ましくは4,000~20,000である。(α)の溶融粘度は、100℃において、通常2,000ポイズ以下、好ましくは1,000ポイズ以下である。2,000ポイズ以下にすることで、少量の溶剤で粒度分布のシャープな樹脂粒子が得られる点で好ましい。

【0064】さらに、必要により(β)と共に反応停止剤を用いることができる。反応停止剤としては、モノアミン(ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど)、およびそれらをブロックしたもの(ケチミン化合物)などが挙げられる。

【0065】伸長および/または架橋反応時間は、プレポリマー(α)の有する反応性基構造と伸長剤および/または架橋剤類(β)の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分~40時間、好ましくは2~24時間である。反応温度は、通常、0~150℃、好ましくは50~120℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的には、例えばイソシアネートの反応の場合には、ジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0066】また、該プレポリマー(α)と共に、(α)と(β)との水系媒体中での反応時に、(α)および(β)と反応しないポリマー[いわゆるデッドポリマー]を系内に含有させることもできる。すなわち、プレポリマー(α)を水系媒体中で伸長反応および/または架橋反応させた樹脂と共に、伸長反応または架橋反応させていない樹脂を含有させることもできる。

【0067】本発明において、(α)と(β)が伸長および/または架橋反応して生成する樹脂のTg、分子量、SP値および架橋点間分子量は、用途によって好ましい範囲が異なり、適宜調整すればよい。

【0068】本発明において、着色樹脂粒子を形成させる際に、用途により公知の他の添加剤を使用しても良い。添加剤としては充填剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤、荷電制御剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などが挙げられる。上記の他の添加物は、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめ(α)と添加物を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうがより好ましい。また、本発明においては、添加剤は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0069】本発明の着色樹脂粒子は、遠心分離器、スバクラフィルター、フィルタープレスなどにより固液分離し、得られた粉末を乾燥することによって得られる。得られた粉末を乾燥する方法としては、流動層式乾燥

機、減圧乾燥機、循環乾燥機など公知の設備を用いて行うことができる。また、必要に応じ、風力分級器などを用いて分級し、所定の粒度分布とすることもできる。

【 0 0 7 0 】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部、「％」は重量％を示す。

【 0 0 7 1 】 製造例 1

〔リン酸基を有する分散剤 (A-1)〕の合成
 攪拌棒および温度計をセットしたオートクレーブに、メタノール 50 部、キシトルエン 50 部を投入し、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリロイルホスフェート/メタクリル酸メチル/スチレン (10 重量％/50 重量％/40 重量％) の混合モノマー 100 部とメタノール 100 部およびアゾビスイソブチロニトリル 1 部を 60℃ で 4 時間かけて滴下重合をおこなった。120℃ まで昇温しながら常圧で脱揮し、120℃ になったところで減圧に切り替え、2 時間かけて減圧で脱揮をおこない、数平均分子量 3,200、重量平均分子量 9,400 のリン酸基を有する分散剤 (A-1) を得た。

【 0 0 7 2 】 製造例 2

〔アクリル/スチレン系樹脂 (B-1)〕の合成
 攪拌棒および温度計をセットしたオートクレーブに、キシレン 12 部を投入し、メタクリル酸グリシジル/メタクリル酸メチル/スチレン/アクリル酸 2-エチルヘキシル (25 重量％/33 重量％/40 重量％/2 重量％) の混合モノマー 100 部とクミルパーオキシド 0.1 部を 170℃ で 3 時間かけて滴下重合をおこなった。180℃ まで昇温しながら常圧で脱揮し、180℃ になったところで減圧に切り替え、2 時間かけて減圧で脱揮をおこない、数平均分子量 10,500、重量平均分子量 120,000 の樹脂 (B-1) を得た。

【 0 0 7 3 】 製造例 3

〔低分子量ポリエステル (B-2) の合成〕ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 378 部、ビスフェノール A ビロピレンオキシド 2 モル付加物 402 部、イソフタル酸 100 部、テレフタル酸 205 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧下、230℃ で 6 時間重縮合し、次いで 10~15 mmHg の減圧で脱水しながら 5 時間反応して、数平均分子量 2800、重量平均分子量 5100 の低分子量ポリエステルを得た。

【 0 0 7 4 】 製造例 4

〔イソシアネート基含有プレポリマー (a-1) の合成〕冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応槽中に、ビスフェノール A エチレンオキシド 2 モル付加物 358 部、ビスフェノール A プロピレンオキシド 2 モル付加物 381 部、イソフタル酸 200 部、テレフタル酸 127 部およびジブチルチンオキシド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10~15 mm

Hg の減圧で脱水しながら 5 時間反応した後、80℃ まで冷却し、酢酸エチル中にイソホロンジイソシアネート 110 部と 2 時間反応を行い数平均分子量 3,200、重量平均分子量 12,000、NCO 含量 1.02% のイソシアネート基含有プレポリマー (a-1-1) の酢酸エチル溶液 (固形分濃度 75%) を得た。

【 0 0 7 5 】 製造例 5

〔ケチミン化合物 (アミンのブロック化物: β -1) の合成〕攪拌棒および温度計のついた反応槽中にイソホロンジアミン 30 部とメチルエチルケトン 70 部を仕込み、50℃ で 5 時間反応を行いケチミン化合物 (β -1) を得た。

【 0 0 7 6 】 実施例 1

〔着色樹脂粒子 (1) の合成〕製造例 2 記載の樹脂 (B-1) 100 部、フタロシアニンブルー 5 部、分散剤として製造例 1 記載のリン酸基を有する分散剤 (A-1) 2 部、酢酸エチル 230 部を混合した後、350 部のジルコニアビーズ (粒径 0.8) を入れグレンミル (浅田鉄工株製) で 2 時間分散を行ない、〔顔料分散液 (1)〕を得た。ビーカー内にイオン交換水 200 部、ハイドロキシアパタイト 10% 懸濁液 (日本化学工業 (株) 製 スーパタイト 10) 35 部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 0.1 部を入れ均一に溶解した。ついで 20℃ に温調し、TK 式ホモミキサーで 5,000 rpm に攪拌しながら、上記の顔料分散液 100 部を投入し 10 分間攪拌した。ついでこの混合液を攪拌棒および温度計付のホルベンに移し、50℃ まで昇温して減圧で溶剤を除去し、逡別後、ケーキを 5% 塩酸 450 部に分散洗浄し再度逡別した。この操作をさらに 5% 塩酸 200 部で 1 回、5% 水酸化ナトリウム 200 部で 1 回、イオン交換水 250 部で 3 回繰り返した後、順風乾燥機で乾燥、風力分級し、粒径 d50 が 20 μ m の〔着色樹脂粒子 (1)〕を得た。

【 0 0 7 7 】 実施例 2

〔着色樹脂粒子 (2) の合成〕製造例 4 記載のイソシアネート基含有プレポリマー (a-1) の酢酸エチル溶液 100 部、パーマネントレッド 4 R 5 部、顔料分散剤として Disper byk-111 (ビッケミージャパン製: エチレングリコール/ポリカプロラクトンブロック共重合体のリン酸エステル、数平均分子量 700、重量平均分子量 2,200) 2 部、酢酸エチル 350 部を用いた以外は、すべて実施例 1 と同様の操作を行い、〔顔料分散液 (2)〕および粒径 d50 が 20 μ m の〔着色樹脂粒子 (2)〕を得た。この場合、水が伸長剤となる。

【 0 0 7 8 】 製造例 3

〔着色樹脂粒子 (3) の合成〕製造例 3 記載の低分子量ポリエステル (B-2) 100 部、ベンジジンイエローの酢酸エチル溶液 20 部 (濃度 20%)、顔料分散剤としてテキサホール (サンノブコ (株) 製: 高級アルキル

アルコールおよびポリオール硫酸エステルトリエタノールアミン塩、数平均分子量900、重量平均分子量5,300)2部、酢酸エチル230部を混合した後、350部のジルコニアビーズ(粒径0.8)を入れグレンミル(浅田鉄工株製)で2時間分散を行ない、さらに前述のイソシアネート基含有プレポリマー(a-1)の酢酸エチル溶液20部および製造例5記載のケチミン化合物(β -1)1.2部を混合して、[顔料分散液(3)]を得た。この混合分散液を用いた以外は、すべて実施例1と同様の操作を行い、粒径d50が20 μ mの[着色樹脂粒子(3)]を得た。

【0079】比較例1

[着色樹脂粒子(4)の合成]実施例1の顔料分散剤を「ディスパロンDA-725」(楠木化成製:ポリエステル酸アミドアミン塩、酸価20、アミン価48、数平均分子量1,100、重量平均分子量4,200)に変えた以外はすべて実施例1と同様の操作を行い[顔料分散液(4)]および粒径d50が20 μ mの[着色樹脂粒子(4)]を得た。

【0080】比較例2

[着色樹脂粒子(5)の合成]実施例2の顔料分散剤を「ディスパロンDA-725」(楠木化成製:ポリエステル酸アミドアミン塩、酸価20、アミン価48、数平均分子量1,100、重量平均分子量4,200)に変えた以外はすべて実施例2と同様の操作を行い[顔料分散液(5)]および粒径d50が20 μ mの[着色樹脂粒子(5)]を得た。

【0081】比較例3

[着色樹脂粒子(6)の合成]実施例3の顔料分散剤を

「ディスパロンDA-725」(楠木化成製:ポリエステル酸アミドアミン塩、酸価20、アミン価48、数平均分子量1,100、重量平均分子量4,200)に変えた以外はすべて実施例3と同様の操作を行い[顔料分散液(6)]および粒径d50が20 μ mの[着色樹脂粒子(6)]を得た。

【0082】物性測定例1

実施例1~3および比較例1~3で得た[顔料分散液(1)]~[顔料分散液(3)]および[顔料分散液(4)]~[顔料分散液(6)]の顔料の粒径(粒度d50)と顔料の凝集体(粒径1 μ m以上)の含量をレーザー回折式粒度分布計「LA-920」(堀場製作所製)で測定した。さらに各々の分散液を30℃と50℃で保管し、24時間後、48時間後に同様の測定を行った。評価結果を表1と表2に示す。顔料粒径が小さく、凝集体含量の少ないほど、顔料分散性、顔料分散状態の経時安定性が良好である。

【0083】物性測定例2

実施例1~3および比較例1~3で得た[着色樹脂粒子(1)]~[着色樹脂粒子(6)]0.1gを縦5cm×横5cmのガラス片にのせ、ホットプレートで加熱しながら、もう一枚のガラスを上から乗せた後に圧力をかけて樹脂膜を作成した。この樹脂膜の色差とヘイズ度を色差計「NDH-300A」(日本電色工業製)で測定した。評価結果を表3に示す。色差(a*, b*)は、各測定値の絶対値が大きいほど色彩が鮮やかであり、ヘイズ度は測定値が小さいほど透明である。

【0084】

【表1】

顔料分散液の顔料分散性評価結果(1)

30℃保管		分散直後		24時間保管		48時間保管	
実施例	顔料分散剤	D50 (μ m)	凝集体 含量 (%)	D50 (μ m)	凝集体 含量 (%)	D50 (μ m)	凝集体 含量 (%)
1	(1)	0.39	0.0	0.42	0.0	0.44	0.0
2	(2)	0.46	0.1	0.46	0.0	0.48	0.1
3	(3)	0.35	0.0	0.36	0.1	0.38	0.0
比較例							
1	(4)	0.41	0.1	0.48	0.3	0.51	2.7
2	(5)	0.47	0.1	0.53	0.6	0.59	3.1
3	(6)	0.38	0.0	0.41	0.2	0.45	2.5

【0085】

【表2】

顔料分散液の顔料分散性評価結果 (2)

50℃保管		分散直後		24時間保管		48時間保管	
実施例	顔料分散剤	D50 (μm)	凝集体 含量 (%)	D50 (μm)	凝集体 含量 (%)	D50 (μm)	凝集体 含量 (%)
1	(1)	0.44	0.1	0.47	0.3	0.51	0.4
2	(2)	0.51	0.1	0.55	0.4	0.59	0.7
3	(3)	0.37	0	0.41	0.3	0.48	0.3
比較例							
1	(4)	0.45	0.1	0.49	1.3	0.57	3.5
2	(5)	0.48	0.2	0.61	1.4	0.74	5.2
3	(6)	0.35	0	0.43	1.6	0.66	4.6

【0086】

【表3】

塗膜の透明性、色彩鮮鋭性評価結果

実施例	樹脂粒子組成物	透明性	色彩鮮鋭性	
		ヘイズ (%)	a *	b *
1	(1)	3.3	-34.2	-51.6
2	(2)	2.6	-13.1	84.5
3	(3)	4.7	2.6	79.8
比較例				
1	(4)	21.2	-27.5	-45.0
2	(5)	25.8	-11.9	74.1
3	(6)	29.4	1.0	72.1

【0087】

【発明の効果】本発明の着色樹脂粒子は樹脂粒子中の顔料分散性が良好で得られる塗膜の色彩鮮鋭性、透明性に優れる。上記効果を奏することから、本発明の方法から得られる着色樹脂粒子は、粉体塗料、熱溶融型成形用樹脂、液晶等の電子部品製造用スプレー、電子測定機器の標準粒子、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられるトナー、各種ホットメルト接着剤、その他成形材料等に有用な樹脂粒子として極めて有用である。

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月24日(2002.4.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】樹脂(B)中に着色剤(C)がリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により分散されてなる着色樹脂粒子。

【請求項2】該分散剤(A)の主骨格が、ビニル系モノマーの(共)重合体、ポリエーテル、ポリエステル及びこれらの共重合体の群から選ばれてなり、該分散剤(A)のゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1,000~500,000である請求項1記載の着色樹脂粒子。

【請求項3】該分散剤(A)の量が着色剤(C)100重量部に対して1~150重量部であり、樹脂(B)100重量部に対して0.01~90重量部である請求項1又は2記載の着色樹脂粒子。

【請求項4】該樹脂(B)がポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ビニル系樹脂及びポリエステル樹脂の群から選ばれる樹脂である請求項1~3のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項5】着色剤(C)が白色顔料、黄色顔料、橙色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、茶色顔料または黒色顔料からなる請求項1~4のいずれか記載の着色樹脂粒子。

【請求項6】リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を水系媒体中に乳化又は分散させ、造粒することを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項7】 リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)により着色剤(C)が分散されてなる樹脂(B)の前駆体である反応性基含有プレポリマー(α)を、有機溶媒中に溶解又は分散させて、該溶解又は分散液を伸長剤および/または架橋剤(β)を含有した水系媒体中に乳化又は分散させるとともに、(α)を伸長および/または架橋させて樹脂(B)を形成させ、造粒することを特徴とする着色樹脂粒子の製造方法。

【請求項8】 該プレポリマー(α)の有する反応性基が、イソシアネート基、ブロック化イソシアネート基およびエポキシ基からなる群から選ばれる反応性基であり、かつ該(β)が活性水素を有する若しくは発生する化合物($\beta-1$)である請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 該($\beta-1$)が、水またはケチミン化合物である請求項8記載の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【発明実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明において、リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基の群から選ばれる官能基を有する分散剤(A)は、低分子化合物でも高分子化合物でも構わないが、分散安定性及び樹脂(B)との相溶性の観点から好ましくはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)による重量平均分子量が1000~500,000、特に好ましくは1500~300,000である。リン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基及び硫酸(塩)基は顔料への吸着サイトとして機能する。リン酸(塩)基には一部アルキル(炭素数1~20)エステルとなったものも含まれる。塩としては、アルカリ金属塩(リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など)、アルカリ土類金属塩(マグネシウム塩、カルシウム塩など)、アミン塩(トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルオクチルアミン、ジメチルラウリルアミン、ジメチ

ルアミノエタノール、アミノメチルプロパノール、ピリジン、エチレンジアミンなど)、アンモニウム塩等が挙げられる。分散剤(A)が高分子化合物(オリゴマーを含む)である場合、その主骨格が、ビニル系モノマーの(共)重合体、ポリエーテル、ポリエステル及びこれらの共重合体の群から選ばれるものが好ましい。分散剤(A)中のリン酸(塩)基、スルホン酸(塩)基または硫酸(塩)基の含有量(分子量g/当量)は、通常、200~20000、好ましくは400~5000である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】前記において、末端に1つ以上の活性水素基を有する化合物としては、炭素数6~32の1~3価アルコール、ポリエーテル、ポリエステル(重縮合型の脂肪族ポリエステル及び芳香族ポリエステル、並びにポリカプロラクトン)などが挙げられる。炭素数6~32の1~3価アルコールとしては、ヘキサノール、オクタノール、デシルアルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアシルアルコール、エイコシルアルコール、ベンジルアルコール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタジオールなどが挙げられる。ポリエーテルとしては、重量平均分子量100~10,000のポリアルキレンエーテルグリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコールなど)；炭素数5~18の脂環式ジオール(1,4-シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールAなど)、または炭素数12~23のビスフェノール類(ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSなど)の炭素数2~18のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、 α -オレフィンオキシドなど)付加物(付加モル数は2~20)などが挙げられる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F I

(参考)

G 0 3 G 9/09

G 0 3 G 9/08

3 6 5

9/08

3 6 5

3 6 1

9/087

3 8 1

(72)発明者 野田 英利

京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋
化成工業株式会社内

Fターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA21 AB03 CA02
CA07 CA08 CA15 CA17 CA21
EA06 EA07
4F070 AA13 AA15 AA32 AA46 AA47
AA52 AA53 AA72 AA77 AE04
DA32 DA33 DA39 FA05 FC07
FC09
4J002 AA03X BB01W CD00W CF00W
CF00X CF19X CH02X CK02W
FD096 FD20X
4J034 CA11 CE01 JA41 JA42 MA01
MA03 MA22 MA24